

3

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-160500

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1936)7月21日

D 21 H 5/20

7199-4L

D 01 F 6/60

D 21 H 3/48

7199-4L

審査請求 有 発明の数 3 (全11頁)

⑮ 発明の名称 高密度バラアラミド紙

⑯ 特 願 昭60-230062

⑰ 出 願 昭60(1985)10月17日

優先権主張 ⑱ 1984年10月19日 ⑲ 米国(US) ⑳ 662938

㉑ 1985年9月17日 ㉒ 米国(US) ㉓ 775577

㉔ 発 明 者 エドワード・ウィリアム・トカルスキー アメリカ合衆国デラウェア州19711ニューアーク・ハーバードレイン730

㉕ 出 願 人 イー・アイ・デュボア・デ・ニモアス・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケットストリート1007

㉖ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

明 細 書

1. 【発明の名称】

高密度バラアラミド紙

2. 【特許請求の範囲】

1. 少なくとも53マイナ繊維中のバラアラミド・フロックの容量%の0.13倍というバラアラミド繊維の容量%を紙中に付与するように固められたバラアラミド・パルプ、バラアラミド・フロック及びこれらの混合物から選択される短いバラアラミド繊維を含んでなる高密度バラアラミド紙。

2. バラアラミドがポリ(ｐ-フェニレンテレフタラミド)である特許請求の範囲第1項記載の紙。

3. バラアラミド・フロックが0.8~12.7mmの長さを有する特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の紙。

4. 紙中のバラアラミド繊維の容量%が少なくとも63マイナ繊維中のバラアラミド・フロックの容量%の0.13倍である特許請求の範囲第1項記

載の紙。

5. 紙中のバラアラミド繊維の容量%が少なくとも63マイナ繊維中のバラアラミド・フロックの容量%の0.13倍である特許請求の範囲第2項記載の紙。

6. バラアラミド繊維がバラアラミド・パルプ0~50容量%及びバラアラミド・フロック50~100容量%からなる特許請求の範囲第4項もしくは第5項記載の紙。

7. バラアラミド繊維がバラアラミド・パルプ0~50容量%及びバラアラミド・フロック50~100容量%からなる特許請求の範囲第1項もしくは第2項記載の紙。

8. バラアラミド・フロックの長さが1.3~6.4mmである特許請求の範囲第3項記載の紙。

9. 紙の全固体含量に基づいて重合体結合剤を5~25重量%で含有する特許請求の範囲第2項記載の紙。

10. 紙の全固体含量に基づいて重合体結合剤を5~25重量%で含有する特許請求の範囲第4

項記載の紙。

1 1. 紙の全固体含量に基づいて重合体結合剤を5～25重量%で含有する特許請求の範囲第5項記載の紙。

1 2. エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ尿素、ポリウレタン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、及びフルオール重合体樹脂からなる群から選択される水に分散しうる重合体結合剤を5～15重量%で含有する特許請求の範囲第9項記載の紙。

1 3. エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ尿素、ポリウレタン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、及びフルオール重合体樹脂からなる群から選択される水に分散しうる重合体結合剤を5～15重量%で含有する特許請求の範囲第10項記載の紙。

1 4. エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ尿素、ポリウレタン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、及びフルオール重合体樹脂からなる群から選択される水に

分散しうる重合体結合剤を5～15重量%で含有する特許請求の範囲第11項記載の紙。

1 5. 紙の全固体含量に基づいてアラミドのファイブリッドを5～15重量%で含有する特許請求の範囲第9項記載の紙。

1 6. 紙の全固体含量に基づいてアラミドのファイブリッドを5～15重量%で含有する特許請求の範囲第10項記載の紙。

1 7. 紙の全固体含量に基づいてアラミドのファイブリッドを5～15重量%で含有する特許請求の範囲第11項記載の紙。

1 8. アラミドのファイブリッドがポリ(m-フェニレンイソフタラミド)のファイブリッドである特許請求の範囲第15項記載の紙。

1 9. アラミドのファイブリッドがポリ(m-フェニレンイソフタラミド)のファイブリッドである特許請求の範囲第16項記載の紙。

2 0. アラミドのファイブリッドがポリ(m-フェニレンイソフタラミド)のファイブリッドである特許請求の範囲第17項記載の紙。

2 1. (1)パラアラミド・パルプ、パラアラミド・フロック及びこれらの混合物からなる群から選択されるパラアラミド繊維の0.01～3重量%水性スラリーを調製し、(2)随時結合剤を全固体の5～25重量%で添加し、(3)該スラリーから公知の製紙法でシートを成形し、(4)このように成形したシートを乾燥し、そして(5)このシートを、ニップ圧89.4～894kPa(500～5000lbs/inch)の圧力下、125～400℃に加熱された硬いロール間において1段又は多段でカレンダー処理する、工程を含んでなる高密度パラアラミド紙の製造法。

2 2. 5～15%の結合剤を用いる特許請求の範囲第21項記載の方法。

2 3. パラアラミド繊維がパラアラミド・パルプ0～50重量%及びパラアラミド・フロック50～100重量%からなる特許請求の範囲第21項もしくは第22項記載の方法。

2 4. 結合剤が紙の全固体含量に基づいて5～15重量%のアラミドのファイブリッドからなる特許

請求の範囲第21項もしくは第22項記載の方法。

2 5. 結合剤が紙の全固体含量に基づいて5～15重量%の、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタ、ポリウレタン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、及びフルオール重合体樹脂からなる群から選択される水に分散しうる重合体結合剤からなる特許請求の範囲第21項もしくは第22項記載の方法。

2 6. アラミドのファイブリッドがポリ(m-フェニレンイソフタラミド)のファイブリッドである特許請求の範囲第24項記載の方法。

2 7. 52プラス層内のパラアラミド繊維中のパラアラミド・フロックの容量%の0.13倍を越えない容量%であつて、15容量%より少くない全マトリックス結合剤を有する特許請求の範囲第1項乃至第20項のいずれかに記載のパラアラミド紙の少くとも1層を含む電気回路板基板。

2 8. パラアラミド繊維を50～80容量%で有する特許請求の範囲第27項記載の回路板基板。

2 9. 42プラス層内のパラアラミド繊維中の

パラアラミド・フロックの容量の0.13倍を越えない容量%の全マトリックス結合剤を有する特許請求の範囲第27項もしくは第28項記載の回路板基板。

3 【発明の詳細な説明】

本発明は、高密度パラアラミド(para-aramid)紙、その製造法、及びそのプリント回路板に対する基板として適当な熱膨張係数(CTE)(coefficient of thermal expansion)の低い積層物の製造における使用法に関する。

無鉛セラミック・チップのキャリヤ・パッケージ(carrier packages)の直接的取付けを含むエレクトロニクス工業で用いるプリント回路板は、回路板に対する電気的接続が熱サイクル時に破断するのを避けるために、12ppm/℃又はそれ以下の低い熱膨張係数(CTE)を必要とする。回路板に用いるマトリックス樹脂はそれ自体低いCTEを有していない。低CTEは、強化材例えば低CTEを有するある種の繊維を板に用いた時に得られる。ケブラー(Kevlar®)29及び49

アラミド繊維は低CTEを有し、また織布の形で低CTE回路板における強化材として使用されてきた。しかしながら、ケブラーアラミドの織布で強化した回路板は織布のヤーンが交叉して重なる地点において望ましくない樹脂の微小亀裂(micro-crack)を発達させる傾向にある。

ケブラーアラミド繊維はパラアラミド繊維の一種である。パラアラミドは、延鎖結合が共軸又は平行であり且つ反対方向に向いている全芳香族ポリアミドである。パラアラミド繊維は米国特許第3,767,756号の方法で製造されて、米国特許第3,869,429号に記載されている如く、典型的には少くとも18gpd(15.9dN/tex)のフィラメント初性、少くとも3.5%の破断伸張及び少くとも400gpd(353dN/tex)のフィラメントモジュラスを有する繊維を生成する。所望によりこの繊維は緊張下に熱処理に供して、更に高いモジュラスと低い破断伸張を有する繊維にすることができる。

今回、好ましくは後述する如きパラアラミドの

パルプ及びパラアラミドのフロックの双方を含む高密度パラアラミド紙の積層に基づくプリント回路板は、望ましくも低CTE値を有し且つ微小亀裂のないうことが発見された。

本発明は、少くとも53マイナス繊維中のパラアラミド・フロックの容量%の0.13倍というパラアラミド繊維の容量%を紙中に付与するように固められた(compact)パラアラミド・パルプ、パラアラミド・フロック及びこれらの混合物から選択される短いパラアラミド繊維を含んでなる高密度パラアラミド紙を提供する。好ましくはパラアラミドはポリ(p-フェニレンテレフタラミド)である。好ましくはパラアラミド・パルプの長さは0.1~6mmであり、またパラアラミド・フロックの長さは0.8~12.7mmである。パラアラミド繊維はパラアラミド・パルプ0~50容量%及びパラアラミド・フロック50~100容量%からなることが好適である。パラアラミド・フロックの長さは更に好ましくは1.3~6.4mmである。更に好ましくは紙中のパラアラミド繊維の容量%は

少くとも63マイナス紙中のパラアラミド・フロックの容量%の0.13倍である。好ましくは紙は結合剤を5~25重量%、更に好ましくは5~15%含有する。水に分散しうる重合体材料は好適な結合剤である。他の好適な結合剤はアラミドのフィブリド、好ましくはポリ(m-フェニレンイソフタラミド)のフィブリドである。

高密度のパラアラミド紙は、(1)パラアラミド・パルプ、パラアラミド・フロック及びこれらの混合物からなる群から選択されるパラアラミド繊維の0.01~3重量%水性スラリーを調製し、(2)随時結合剤を全固体の5~25重量%で添加し、(3)該スラリーから公知の製紙法でシートを成形し、(4)このように成形したシートを乾燥し、そして(5)このシートを、ニップ圧89.4~894kg/cm(500~5000lbs/inch)の圧力下に125~400℃に加熱された硬いロール(rigid rolls)間において1段又は多段でカレンダー処理する、工程を含んでなる方法によつて製造される。好ましくはパラアラミド・パルプは0.1~6

■の長さを有し、またパラアラミド・フロックは0.8~1.27■の長さを有する。好ましくはパラアラミドはポリ(ｐ-フェニレンテレフタラミド)である。好ましくはパラアラミド繊維はパラアラミド・パルプ10~50容量%及びパラアラミド・フロック50~90容量%からなる。結合剤を用いる場合、紙は好ましくは5~25重量%の水に分散しうる樹脂又はアラミドのフィブリドである。最も好ましくは、アラミドのフィブリドはポリ(m-フェニレンイソフタラミド)のフィブリドである。

本発明の高密度パラアラミド紙は、高々52プラス層内のパラアラミド繊維中のパラアラミド・フロックの容量%の0.13倍という容量%であつて、15容量%より少くない全マトリックス結合剤を有する高密度のパラアラミド紙の少なくとも1層を含有する電気回路板基板の製造に特に適している。好ましくは紙は50~80容量%のパラアラミド繊維である。最も好ましくはパラアラミドはポリ(ｐ-フェニレンテレフタラミド)である。

給ヤーンはE. I. デュボン社製の1140デニル(1267dtex)の「ケブラー」49アラミドのヤーンであつた。(「ケブラー」(Kevlar)は商品名である)。これらのヤーンは約23gpd(20.3dN/tex)の引張り強度及び約950gpd(840dN/tex)の引張りモジュラスが特色である。「ケブラー」49のヤーンはしばしば高モジュラスヤーンとして表示される。フロックは同等の靱性が特色であるが、約550gpd(486dN/tex)のより低いモジュラスを有する「ケブラー」29のヤーンからも製造しうる。

パルプ パルプはステープル繊維を機械的に摩耗してその寸法を減じ且つ多くが繊維の「幹(trunks)」についているが、付着してなくてもよい多くのフィブリルを与えることによつて作られる。木パルプの製造に共通なリファイナーは適当である。寸法を減ずる及びフィブリル化の程度は、リファイナーを調節することにより、またそれを通過する回数により制御される。実施例において、パルプ化のための供給物はランダムな長さ

好ましくは全マトリックス結合剤の容量%は高々42プラス層内のパラアラミド繊維中のパラアラミド・フロックの容量の0.13倍である。

フロック フロック(floc)は製紙業者のステープル(staple)、即ち2.7■(0.5inch)又はそれより短い長さのステープル繊維を示すために適用される術語である。フロックは長ければ長いほど、樹脂複合物の強化が良好となる。一方より長いフロックは均一な湿式で配置される紙に加工するのがより困難となり、斯くして使用する製紙機の種類を制限する。従つて本発明で使用するのに好適なフロックの長さは、1.3~6.4■(0.05~0.25inch)の範囲である。0.8■(0.03inch)程度の短いフロックの長さは良好に加工できるが、それより短い長さは製紙の困難さを増大させ、樹脂複合物の強化が良好でなくなる。

実施例で用いるフロックは、1.5デニル(1.67dtex)フィラメントからなるポリ(ｐ-フェニレンテレフタラミド)のヤーンから切断した。供

の切断繊維であつた。パルプの多くは「ケブラー」29の繊維からのものであるが、実施例Ⅱでは「ケブラー」49の繊維を用いた。用いたパルプは、カナディアン・スタンダード・フリーネス(Canadian Standard Freeness)により及びクラーク・クラシフィケーション(Clark Classification)によつて特徴づけた。一般に、より高度に細かくされたパルプは製紙機での加工が容易であつた。好適なパラアラミド・パルプは0.1~6■の範囲の繊維長を有し、そのフィブリルは非常に更に細かく、例えば直径が0.1ミクロン程度の細かさである。

フィブリド フィブリド(fibrids)は小さい非粒状の、硬くない繊維質の、又はフィルム様の粒子である。その3次元の寸法の2つはミクロンの程度である。芳香族ポリアミドのフィブリドは、例えば米国特許第3,018,091号に開示されている種類のフィブリル化装置を用いることによる如くして芳香族ポリアミドの溶液を凝固液中に沈殿させることによつて製造することができる。

フィブリドは好ましくはポリ(メ-フェニレンイソフタラミド)のフィブリドである。

紙の結合剤樹脂 本発明の高密度パラアラミド紙に有用な結合剤樹脂は、好ましくは水に分散しうる熱硬化性樹脂、例えばエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタ、ポリウレタン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、ポリエステル及びアルキド樹脂である。最も好ましくは水に分散しうるエポキシ樹脂からなる結合剤である。フルオルカーボン樹脂は、その特別な性質例えば低誘電率、低誘電損失及び低水分捕捉率が所望の場合にも使用しうる。

フィブリド又は結合剤樹脂のような結合剤の使用は、紙の製造中のパラアラミド紙の取り扱いを非常に容易にし、積層物の製造のために紙に樹脂を連続的に含浸させる場合に必須である。製紙にパッチ法を用いる場合、処理の容易さを犠牲にして結合剤を省略することができる。連続製紙法を用いる場合には、全固体の5重量%より少ない結合剤が不適当な作用を示し、また全固体の25重量

%以上のそれは一般に繊維によつて保留されない。

積層物に対する結合剤マトリックス樹脂 紙の結合剤樹脂(上述)として有用なものと同一の樹脂は、積層物の製造に用いる樹脂が水に分散できる必要のないことを除いて積層物の製造に有用である。またポリイミド、ジアルキルフタレート樹脂、ビスマレイミドトリアジン樹脂、ポリ(ブタジエン)、及びポリオレフィンも結合剤樹脂として有用である。

積層物において最低のCTE値を与える紙は、パラアラミド繊維(パルプ及び/又はフロック)を最大容量%で含有するものであり、さもなければフロックを最高容量%で含有するものである。一般に長いフロックは積層物において低CTE値を与えるが、製紙機での加工の困難性を増大させる。

試験法

カナディアン・スタンダード・フリーネス

これは水1.0ℓ中の繊維材料3gの懸濁液が脱水する速度を測定するための方法である。測定法と

装置はTAPPI標準T227 m-58法による。結果は標準条件下に脱水される水の容量(μ)として報告される。この測定値は繊維の細かさ及び柔軟性により、またそのフィブリル化の程度により影響される。

クラーク・クラシフィケーション(Clark Classification) この試験は上述の如き繊維物質、例えばパルプの供給物における繊維の寸法の分布を測定する。これはTAPPI標準T233 os-75に詳述されているように、クラーク型の分別機を使用する。基本的にはそれは4つの漸次細かいふるいの各々に保留される繊維原料の重量%を測定する。すべての4つのふるいを通過する百分率は差によつて、即ちすべての4つのふるいの保留物の合計を100から差引くことによつて決定される。実施例において用いるふるいの寸法は14、30、50及び100メッシュ(米国標準)であり、それぞれ1.41、0.595、0.297及び0.149mmの開口を有する。

紙の厚さ(t) これは含浸していない単一層の厚さ

に関する。直径6.35mm(0.25inch)の足と172kPa(25psi)の死荷重を有するTMI 549型マイクロメータを用いた。与えられた積層物に含まれるすべてのシートに対して各シートの表面にわたりいくつかの測定を行ない、この測定値を平均して厚さを得、これを報告した。含浸した、積層した、及び硬化した積層物の厚さを測定する際に用いる方法は厳密でなかった。

基本(basis)重量(BW) これは単位面積当りの重量として表現されるシート生成物の面積密度である。本明細書において、基本重量は、含まれるパルプ及びフロックの重量からだけ計算され、含有されているいずれかの結合剤の重量を含まない。ここに基本単位はオンス/ヤード²であるが、これは33.9をかけることによつてg/m²に転換できる。

パルプ/フロックの容量%(V_p 及び V_f)

容量% V はシートの密度を増加させることにおけるカレンダー処理の効果の尺度である。ここにいるパルプ及びフロックは1.44g/ μ の密度を

有する。容量%はフロック及びパルプの含有物によつて占有されるシート又は積層物の全容量の%であり、残りは結合剤及び空隙である。英国単位において

$$V_p = \frac{(BW)}{t} \times 92.4$$

$$V_f = \frac{(BW_n)}{t_n} \times 92.4$$

[式中、 V_p は単一シートにおける容量%であり、

V_f は n 枚のシートの積層物における容量%であり、

BW はオンス/ヤード²での基本重量であり(パラアラミド繊維だけ)、

BW_n は n 枚のシートに対する BW の合計であり、

t はミルでの単一シートの厚さであり、

t_n はミルでの積層物の厚さである(いずれかの鋼に面するシートの厚さを差引く)。

SI 単位において、対応する方程式は

膨張応答を解析した。後者のアウトプットは寸法変化 μm 対温度 $^{\circ}C$ のプロットである。このプロットでは $CTE \mu m/m/^{\circ}C$ も与えられる。

実施例

実施例 1~4 は湿式製紙によるハンドシートの製造、この高密度紙への固化、及びこの高密度紙から作られる積層物の製造を示す。

ハンドシートを次のように製造した：ウエアリング混合機において、乾燥したパルプ及び用いる場合には乾燥したフロックを、約 $102 g/m^2$ のシートが湿式で製造されるように選択した重量で水 $800 ml$ 中に添加した。第 I~IV 表は、用いたパルプ及びフロックだけの重量に基づいて計算したシートの測定された平均基本重量を示す。また「フロック%」は報告する基本重量のフロックに帰せられる重量%を示す。この混合物を、混合機を回転しはじめた直後に添加したエポキシ樹脂原料溶液 $1.92 g$ と一緒に $30 \sim 60$ 秒間混合した。製紙機は $30.48 cm$ 平方のシートを湿式で配置するように設計された M/K 系シリーズの

$$V_p = \frac{(BW)}{t} \times 0.6944$$

$$V_f = \frac{(BW_n)}{t_n} \times 0.6944$$

[式中、 BW は g/m^2 単位であり、 t は mm 単位である]

となる。

熱膨張係数 (CTE) これは平面内の熱膨張の 1 つの尺度である。積層物の試料を長さ $9.5 mm$ ($0.375 inch$) 及び巾 $4.76 mm$ ($0.1875 inch$) に切断した。測定に先立つて、各試料をデュポン社製の 943 型熱機械分析機 (Thermo Mechanical Analyzer) の試料セル中で予め調整した。これは $180^{\circ}C$ までの加熱、 $180^{\circ}C$ の 10 分間の保持、及び $40^{\circ}C$ まで $2^{\circ}C/分$ での冷却を含んだ。続いて試料を $40^{\circ}C$ から $180^{\circ}C$ まで $5^{\circ}C/分$ で再加熱し、一方 45 ないし $100^{\circ}C$ の 2 つの温度限界間における直線的回帰によつて CTE を計算しうるソフトウェアを備えたデュポン社製 1090 型熱分析機を用いることにより

8000 型製紙機であつた。ウエアリング混合機中のスラリーを、水 $26000 ml$ を含有する製紙機のタンク中に注入した。タンク中での混合を、製紙機上で脱水する前の 30 秒間行なつた。得られたハンドシートを、 $100^{\circ}C$ のドラム乾燥機において約 1 分間部分的に乾燥し、次いで $120^{\circ}C$ の強制空気炉中で $3 \sim 4$ 時間完全に乾燥した。

エポキシ樹脂原料溶液を、水性エポキシ樹脂分散液 (固体 55 重量%；セラニーズ (Celanese) CMD-W-55-5003)。最初にジシアジアミドの結晶 $101 g$ を水 $1.26 L$ に $75^{\circ}C$ で溶解し、2-メチルイミダゾール $4.2 g$ を添加し、完全な溶液になるまで攪拌し、次いでこの依然熱い溶液をエポキシ樹脂分散液 $256 ml$ 中に注ぐことによつてこれを混合した。混合後、使用までに少くとも 1 時間経過させた。

試験のいくつかでは、どの位の樹脂が紙に保留されているかを見るために樹脂を用いて及び用いずにシートを製造した。すべての添加した樹脂が保留されていることがわかつた。次いで樹脂を含

有する紙の基本重量を測定し、これを0.925倍して樹脂に増せられる7.5重量%を減ずることによつて第Ⅰ～Ⅳ表に報告する基本重量の殆んどを得た。

次いで各シートを、スチール製ロールによる2ロールカレンダーを用いて固めた。ニップ圧、ロール温度、及びシート速度を下表Ⅰ～Ⅳの「固化」(compaction)の下に示す。一般に硬くて変形しないロールが必要である。

第Ⅰ～Ⅳ表に示される実施例の各に対して、10枚の同一のシートを上述のように製造した。各シートにエポキシ樹脂(ハーキュレス(Hercules)3501-6)の40%アセトン溶液を手動で含浸させ、10枚のシートを一緒に重ね、標準的な真空バック・レイアップ(bag layup)を用いることによりオートクレーブ処理をした。このレイアップにおいては、10枚のシートの積み重ね物を、その両面において厚さ0.076mmのポリフルオルカーボン剥離フィルムで被覆し、そして再び両面を剥離剤のコーティングされたフェ

を表に示す。また V_p (単一シートのパルプ及びブロックによつて占有される容量%)及び V_f (積層物のパルプ及びブロックによつて占有される積層物の容量%)も示す。 V_f が V_p よりも小さい理由は、積み重ねたシート間を結合する樹脂が必ず更なる小容量を占有するということである。

実施例Ⅰ

ハンドシート及び積層物を上述の如く製造した。この条件及び結果は第Ⅰ表に示す通りである。用いるブロックは、示すように長さ1.59mm又は0.79mmのいずれかまで切断した。パルプはケブラー29のものであり、620μmのカナディアン・スタンダード・フリーネス及び次のようなクラーク・クラシフィケーションを有した：

ふるいの寸法(メッシュ)	保留(%)
14	25.4
30	31.8
50	13.7
100	11.2
>100(差による)	17.9

ロタイプ(ferrotype)のプレートで覆った。下方のフェロタイプ・プレートの下には他のポリフルオルカーボンフィルムを置き、そして上方のフェロタイプ・プレートの上には最初に厚さ0.635mmのアルミニウムのプレート、次いで他のポリフルオルカーボン層を置いた。この全体の合体物を、真空バッグ[ジブバク社(Zip-Vac Inc.)]内に被覆し、オートクレーブ中に置いた。室温において60分間、オートクレーブを0kPaゲージ圧にしてバッグを真空に引き、次いでオートクレーブの温度を5分間にわたつて70℃まで上昇させた。この温度を1時間保持し、次いでオートクレーブ圧を5分間にわたつて172.4kPaゲージ圧まで上昇させた。温度を10分間にわたつて120℃まで上昇させ、1時間維持した。そして再び温度を15分間にわたつて204.4℃まで上昇させ、2時間保持した。約20分間にわたり加圧下に37.8℃まで冷却した後に、圧力を放出し、積層物を取り出した。

この積層物の厚さ及びその熱膨張係数(CTE)

この分布は比較的粗いパルプ粒子を記述する。

実施例Ⅱ

用いたパルプを182μmのカナディアン・スタンダード・フリーネス及び次のようなクラーク・クラシフィケーションで特徴づけられる同一のヤーンから製造することを除いて、本実施例は本質的に実施例Ⅰを繰返した：

ふるいの寸法(メッシュ)	保留(%)
14	1.5
30	19.8
50	21.3
100	26.4
>100(差による)	31.0

この分布は比較的細かいパルプを示す。条件及び結果を第Ⅱ表に示す。

実施例Ⅲ

本実施例は、本質的にパルプがケブラー49のヤーンから製造され且つ392μmのカナディアン・スタンダード・フリーネス及び次のようなクラーク・クラシフィケーションで特徴づけられるとい

う点で実施例Ⅰ、Ⅱ及びⅣと異なつた：

ふるいの寸法 (メッシュ)	保留 (%)
14	15.49
30	23.14
50	27.25
100	18.04
>100 (差による)	16.08

このパルプは実施例Ⅰのものほど粗くはなかつた。
条件及び結果を第Ⅲ表に示す。

実施例Ⅳ

本実施例は、本質的に230 μ のカナディアン・スタンダード・フリーネス及び次のようなクラーク・クラシフィケーションを有する同一のフィラメントからの更に他のパルプを用いるという点で実施例Ⅰ及びⅡと異なつた：

ふるいの寸法 (メッシュ)	保留 (%)
14	2.01
30	16.47
50	24.10
100	27.71
>100 (差による)	29.71

従つて効果的な結合剤となる。

本実施例では、湿式配置直前に、即ち実施例Ⅰ～Ⅳの結合剤樹脂と同様に、フィブリドをパルプ及びフロックの分散液に添加した。長さ1.59mmのフロックはパルプ/フロック含量の60重量%を構成し、またフィブリドにおいて全固体重量の5%を添加した。成形した状態の紙の基本重量は103.4g/m²であり、これはフィブリドの重量に対して補正した時98.5g/m²のパルプ/フロックに対する基本重量を与えた。612.9kN/mでのカレンダー処理後の紙の厚さは0.104mmであつた。これは $V_p = 65.6\%$ に計算された。実施例Ⅰ～Ⅳにおける如く製造した10枚のシートの積層物に対するCTEは機械方向及びその横断方向においてそれぞれ5.6及び7.2 μ m/m/°Cであつた。この積層物は59～64%の V_f を有した。ポリ- m -フェニレンイソフタミドのフィブリドはシート形成に対して非常に有効な結合剤であることがわかつた。

実施例Ⅴ

このパルプは実施例Ⅱのパルプよりも僅かにだけ粗かつた。条件及び結果を第Ⅳ表に示す。

実施例Ⅴ

本実施例は、実施例Ⅰ～Ⅳに用いた樹脂の代りに、最初の湿式配置における結合剤としてポリ(m -フェニレンイソフタミド)のフィブリドを用いる方法を例示する。それ以外の製造及び試験法は、積層直前のシートの含浸がエポキシ樹脂含量30重量%のビスマレイミド/トリアジン/エポキシ樹脂マトリックス結合剤系を用いる以外、実質的に上記実施例に記述される通りであつた。

本実施例で用いるフィブリドは、実質的にグロス(Gross)の米国特許第3,756,908号の実施例Ⅰに記述されているように製造した。フィブリドは重合体溶液の非溶媒液体中における剪断力比較によつて製造され、それはその3次元の寸法の2つがマイクロメータの桁の寸法である小さい非粒状の、硬くない繊維質の、又はフィルム様の粒子である。この柔軟性は湿式配置される紙を製造するために用いる繊維のからみ合いを可能にし、

低モジュラスのポリ- p -フェニレンテレフタミド繊維のパルプを実施例Ⅰにおける如く製造した。このカナディアン・スタンダード・フリーネスは230 μ であり、クラーク・クラシフィケーションは次の通であつた：

ふるいの寸法 (メッシュ)	保留 (%)
14	2.01
30	16.47
50	24.10
100	27.71
>100 (差による)	29.71

このパルプの紙(フロックも結合剤も無添加)を、0.914mのフォアドリニヤ(Fourdrinier)製紙機で製造した。成形した状態のこれらの紙は裂けずに含浸に耐えるには弱すぎるから、それを(樹脂結合剤の添加の代りに)予備的にカレンダー処理した。1つのスチール製ロールと1つの複合ロールとを有する織布用のカレンダーを用い、ニップ負荷力を285.3kN/mとした。この予備カレンダー処理した紙の V_p は約49%であつ

た。

この予備カレンダー処理した紙を巾33cmのロールに切断し、冷たい鉄ロール間において647.9 kN/m、207℃及び1.52m/分でカレンダー処理した。カレンダーロールが高圧力であるが故に、カレンダー処理したシートは0.081～0.109mmの端部をいし中央部の範囲の厚さと約70～約90%の容量%(V_p)を有した。

10枚の33cm平方のシートに、アセトン中ハキユレス3501-6エポキシ樹脂マトリックス結合剤の40%溶液を手によつて含浸させ、そしてこれを各面に電着した銅ホイルを有するシートと一緒に積層した。この合体物を実施例I～IVに対して記述したように真空バグ・オートクレーブにより硬化させた。得られた積層物中のパルプの容量%(V_f)は、銅ホイルの容与を除いて75～81%であつた。銅を積層物の一部からエッチングした。このCTE測定値は10.1 $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ であつた。

積層物の残りから、4つの複製の両面回路板を

ふるいの寸法(メッシュ)	保留(%)
14	2.24
30	15.22
50	19.72
100	23.58
>100(差による)	39.24

基本重量は71.2g/m²であつた。予備カレンダー処理及びロール切断を実施例VIに対するものと同一に行ない、実施例VIにおける如きカレンダー処理後に0.058～0.076mmの厚さ及び68～83%の容量%(V_p)を得た。実施例VIと同様に製造した10-シートの積層物の各面に銅ホイル(0.5 oz/yd²; 16.9g/m²)を付加した。計算した V_f は64～74%であつた。エッチング処理した銅ホイルを有する試料のCTEは7.8 $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ であつた。実施例VIにおける如く調製した回路板は、306回の熱サイクル後にハンダ箇所の損傷又はマイクロ亀裂の發候を示さなかつた。

実施例 VII

本実施例は、パルプの、17%よりむしろ33

エッチング処理した。各板には3つの無鉛セラミックチップ・キャリア(LCCC)をつけた。但し1つの40、1つの48、及び1つの64のターミナルLCCCはすべてが1.3mmのターミナル・スペーシング(terminal spacing)を有した。-55℃～+125℃間の熱サイクルを行ない、ハンダづけした点を見ることにより板を周期的に検査した。306回のサイクル後に、ハンダづけした箇所の損傷又はマイクロ亀裂は観察されなかつた。

実施例 VIII

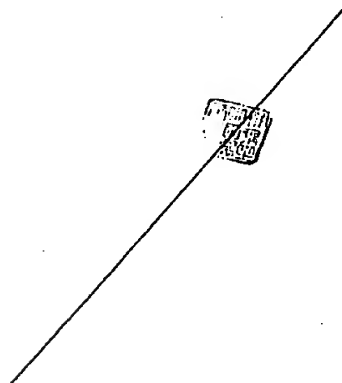
この実施例は、パルプの17重量%を、高モジュラスのポリ- α -エニレンテレフタラミド繊維の3.18mmのブロックで置きかえる以外実施例VIに対するものと実質的に同一の方法で行なつた。パルプは221 μm のカナディアン・スタンダード・フリーネスと次のようなクラーク・クラシフィケーションを有した：

%をブロックで代替し且つ最終カレンダー処理を210.1 kN/mで行なうという以外実施例VIIと同一であつた。基本重量は71.2g/m²であり、カレンダー処理した厚さは0.061～0.074mmの範囲にあり、66～79%の V_p に相当した。両面に銅ホイルを有する10シートの積層後、容量%(V_f)は61～67%であつた。またCTEは6.9 $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ であつた。ハンダ箇所の損傷又はマイクロ亀裂は306回の熱サイクル中に起こらなかつた。

実施例 IX

本実施例は、パルプを全然用いず、ブロックが長さ12.7mmであり、そしてファイブリッドが用いる全固体の10重量%で存在するという以外実施例Vと同一であつた。成形した状態の紙の基本重量は132.3g/m²であり、これはファイブリッドの重量に関して補正した時119.1g/m²のブロックに対する基本重量を与えた。612.9 kN/mでのカレンダー処理後の紙の厚さは0.127mmであつた。これは $V_p = 64.8\%$ と計算された。

実施例 I における如く調製した 12 層の積層物に
 対する CTE は、機械方向及びその横断方向にお
 いてそれぞれ 7.9 及び 4.0 $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$ であった。
 積層物の V_f は 63% であった。



第 1 表 比較的粗いパルプからのハンドシート及び積層物

実施例 番 号	フロック %	フロック長 in (mm)	基本重量 oz/yd ² (g/m ²)	固 化			シートの厚さ ミル (mm)	V_p %	CTE $\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$	V_f %	積層物の厚さ ミル (mm)
				圧 力 lb/in (kN/m)	温 度 °C	速 度 ft/分 (m/分)					
1-A	0	—	282 (95.6)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	5.5 (0.139)	47	17.9	45	57.8 (1.468)
-B	15	1/32 (0.79)	279 (94.6)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	5.6 (0.142)	46	14.4	38	68.3 (1.735)
-C	15	1/32 (0.79)	279 (94.6)	1500 (2627)	150	5 (1.52)	4.8 (0.121)	54	14.0	44	58.4 (1.483)
-D	30	1/32 (0.79)	265 (89.8)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	5.4 (0.137)	45	11.5	40	61.9 (1.572)
-E	30	1/32 (0.79)	265 (89.8)	1500 (2627)	150	5 (1.52)	4.7 (0.118)	53	13.0	43	57.9 (1.471)
-F	60	1/32 (0.79)	264 (89.5)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	5.4 (0.136)	45	15.0	39	63.0 (1.600)
-G	60	1/32 (0.79)	264 (89.5)	1500 (2627)	150	5 (1.52)	4.5 (0.114)	54	6.1	51	48.1 (1.222)
-H	90	1/32 (0.79)	258 (87.5)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	6.1 (0.154)	39	14.1	35	68.1 (1.730)
-I	90	1/32 (0.79)	262 (88.8)	1500 (2627)	150	5 (1.52)	4.8 (0.122)	50	8.5	42	58.4 (1.483)
-J	30	1/16 (1.59)	281 (95.3)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	6.0 (0.152)	43	16.1	40	65.6 (1.666)
-K	30	1/16 (1.59)	281 (95.3)	1500 (2627)	150	5 (1.52)	4.9 (0.123)	54	13.0	43	60.0 (1.524)
-L	60	1/16 (1.59)	272 (92.2)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	6.2 (0.158)	41	14.4	36	69.9 (1.775)
-M	60	1/16 (1.59)	272 (92.2)	1500 (2627)	150	5 (1.52)	4.9 (0.123)	52	6.2	48	52.5 (1.334)
-N	90	1/16 (1.59)	278 (94.2)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	6.9 (0.174)	37	12.7	32	79.5 (2.019)
-O	90	1/16 (1.59)	270 (91.5)	1500 (2627)	150	5 (1.52)	4.9 (0.125)	51	10.3	41	61.6 (1.565)
-P	0	—	307 (104.1)	3500 (6129)	200	10 (3.05)	3.9 (0.099)	73	10.3	58	48.9 (1.242)
-Q	90	1/32 (0.79)	285 (96.6)	3500 (6129)	200	10 (3.05)	3.9 (0.098)	68	5.5	53	50.1 (1.273)
-R	30	1/16 (1.59)	307 (104.1)	3500 (6129)	200	10 (3.05)	3.9 (0.098)	73	7.6	56	51.3 (1.303)
-S	60	1/16 (1.59)	309 (104.8)	3500 (6129)	200	10 (3.05)	4.0 (0.103)	70	5.4	52	55.3 (1.405)
-T	90	1/16 (1.59)	324 (109.8)	3500 (6129)	200	10 (3.05)	4.2 (0.106)	72	3.9	64	47.1 (1.196)

第Ⅲ表 比較的細かいパルプからのハンドシート及び積層物

実施例 番 号	フロック %	フロック長 in (mm)	基本重量 oz/yd ² (g/m ²)	固 化			シートの厚さ ミル (mm)	V _p %	CTE μm/m/°C	V _f %	積層物の厚さ ミル (mm)
				圧 力 lb/in (kN/m)	温 度 °C	速 度 ft/分 (m/分)					
2-A	0	—	281 (95.3)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	4.6 (0.116)	57		剥 離	
-B	0	—	281 (95.3)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	4.2 (0.106)	62	11.1	47	55.3 (1.405)
-C	15	1/32 (0.79)	282 (95.6)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	5.6 (0.142)	46	13.4	44	59.0 (1.499)
-D	15	1/32 (0.79)	282 (95.6)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	5.0 (0.126)	53	—	—	—
-E	30	1/32 (0.79)	281 (95.3)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	5.6 (0.142)	46	10.2	42	62.7 (1.593)
-F	30	1/32 (0.79)	281 (95.3)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	4.7 (0.120)	54	13.1	44	58.8 (1.494)
-G	60	1/32 (0.79)	290 (98.3)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	6.0 (0.152)	44	12.4	41	66.0 (1.676)
-H	60	1/32 (0.79)	290 (98.3)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	5.0 (0.126)	54	11.7	45	59.3 (1.506)
-I	90	1/32 (0.79)	269 (91.2)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	6.0 (0.152)	42	10.3	38	65.9 (1.674)
-J	90	1/32 (0.79)	270 (91.5)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	4.7 (0.118)	54	10.4	43	57.6 (1.463)
-K	30	1/16 (1.59)	280 (94.9)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	5.5 (0.140)	47	10.4	41	63.9 (1.623)
-L	30	1/16 (1.59)	280 (94.9)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	4.8 (0.121)	54		剥 離	
-M	60	1/16 (1.59)	282 (95.6)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	5.9 (0.150)	44	12.5	40	65.8 (1.671)
-N	60	1/16 (1.59)	282 (95.6)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	4.9 (0.123)	54	8.0	47	55.5 (1.410)
-O	90	1/16 (1.59)	276 (93.6)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	6.5 (0.164)	40	10.4	36	70.9 (1.801)
-P	90	1/16 (1.59)	277 (93.9)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	5.1 (0.129)	50	7.5	44	57.8 (1.468)
-Q	0	—	295 (100.0)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	3.4 (0.087)	79		剥 離	
-R	30	1/32 (0.79)	322 (109.2)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	3.9 (0.098)	77	9.3	45	65.9 (1.674)
-S	60	1/32 (0.79)	316 (107.1)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	4.0 (0.101)	73	7.4	56	52.9 (1.344)
-T	90	1/32 (0.79)	298 (101.0)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	3.8 (0.095)	73	4.7	53	52.4 (1.331)
-U	30	1/16 (1.59)	312 (105.8)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	3.8 (0.096)	76	7.5	56	51.3 (1.303)
-V	60	1/16 (1.59)	320 (108.5)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	4.0 (0.102)	73	7.5	60	49.4 (1.255)
-W	90	1/16 (1.59)	303 (102.7)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	4.0 (0.102)	69	4.5	55	51.6 (1.311)

第Ⅳ表 高モジュラスのパルプからのハンドシート及び積層物

実施例 番 号	フロック %	フロック長 in (mm)	基本重量 oz/yd ² (g/m ²)	固 化			シートの厚さ ミル (mm)	V _p %	CTE μm/m/°C	V _f %	積層物の厚さ ミル (mm)
				圧 力 lb/in (kN/m)	温 度 °C	速 度 ft/分 (m/分)					
3-A	0	—	286 (97.0)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	4.4 (0.111)	60	10.4	48	55.1 (1.399)
-B	60	1/32 (0.79)	283 (95.9)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	5.9 (0.151)	44	12.2	42	63.1 (1.603)
-C	60	1/32 (0.79)	283 (95.9)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	5.1 (0.129)	52	8.1	48	54.6 (1.387)
-D	80	1/32 (0.79)	265 (89.8)	500 (87.6)	150	5 (1.52)	6.6 (0.167)	37	16.4	33	74.0 (1.880)
-E	80	1/32 (0.79)	265 (89.8)	1500 (262.7)	150	5 (1.52)	4.9 (0.124)	50	10.9	44	55.5 (1.410)

第Ⅴ表 中程度に粗いパルプからのハンドシート及び積層物

実施例 番 号	フロック %	フロック長 in (mm)	基本重量 oz/yd ² (g/m ²)	固 化			シートの厚さ ミル (mm)	V _p %	CTE μm/m/°C	V _f %	積層物の厚さ ミル (mm)
				圧 力 lb/in (kN/m)	温 度 °C	速 度 ft/分 (m/分)					
4-A	0	—	307 (104.1)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	3.8 (0.097)	74	8.0	54	53.1 (1.349)
-B	30	1/32 (0.79)	315 (106.8)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	3.7 (0.094)	78		剥 離	
-C	60	1/32 (0.79)	315 (106.8)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	3.8 (0.096)	77		剥 離	
-D	90	1/32 (0.79)	294 (99.7)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	3.8 (0.095)	72	7.2	56	48.4 (1.229)
-E	30	1/16 (1.59)	315 (106.8)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	4.0 (0.102)	72	6.8	58	50.1 (1.273)
-F	60	1/16 (1.59)	315 (106.8)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	4.1 (0.104)	71	6.7	57	51.0 (1.295)
-G	90	1/16 (1.59)	301 (102.0)	3500 (612.9)	200	10 (3.05)	3.9 (0.098)	72	7.3	53	52.9 (1.344)